

# Betrachtungen über inhomogene Grenzflächen (Aktive Grenzschichten)

Kroepelin, Hans  
Neumann, Hans-Joachim

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 9, 1957,  
S.135-146



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

## Betrachtungen über inhomogene Grenzflächen (Aktive Grenzschichten)

Von **Hans Kroepelin** und **Hans-Joachim Neumann**

**Übersicht:** Der Stoffübergang aus einer Flüssigkeit in eine zweite angrenzende flüssige Phase erfolgt häufig nicht nur durch Diffusion, sondern schubweise durch „Eruptionen“. Eine Vorbedingung für derartige Eruptionen ist, daß das in der Grenzfläche herrschende Gleichgewicht gestört wird, derart, daß benachbarten Flächenteilen verschiedene Grenzflächenspannungen aufgeprägt werden. Hierdurch werden heftige Bewegungen vorwiegend in tangentialer Richtung in der Grenzfläche hervorgerufen. Die Zähigkeitskräfte erzeugen beiderseits der Grenzfläche in den Flüssigkeiten turbulente Strömungen. In diesen treten statistisch verteilt Bewegungen und Schubspannungen auch senkrecht zur Grenzfläche auf. Diese sind die Ursache der beobachteten Erscheinungen. Es wird vorgeschlagen, derartige nicht im Gleichgewicht befindliche Grenzflächen mit ihrer Umgebung als „aktive Grenzschichten“ zu bezeichnen.

*Summary: Mass transfer from one liquid into another adjacent liquid phase does not always occur by diffusion but in shores by „eruptions“. The first condition for such eruptions is that the equilibrium in the surface between the phases is disturbed, i. e. adjacent areas of the surface have different surface tensions. Hereby a violent movement, mainly in tangential direction, is induced in the surface between the phases. By viscosity forces turbulent currents are created in the liquids at both sides of this surface. In these currents, statistically distributed movements and shearing strains occur, also vertical to the limiting surface. These are responsible for the observed results. It is proposed to call such limiting surfaces with disturbed equilibrium and the surrounding layers „active boundary layers“.*

In einer Flüssigkeitsoberfläche (Grenzfläche Flüssigkeit/Gas bzw. Flüssigkeit/Dampf) oder einer Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten wirkt stets eine Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung. Wie *L. Prandtl* [1] gezeigt hat, ist die Grenzflächenspannung eine echte Spannung „von der Art der einer dünnen Haut“, d. h. eine Kraft, die in tangentialer Richtung in der Grenzfläche wirkt.

Im allgemeinen interessiert man sich für Gleichgewichtszustände der Grenzflächen; insbesondere werden die Flächen als in sich homogen betrachtet. Wir halten es für zweckmäßig, Betrachtungen über Grenzflächen anzustellen, die nicht homogen sind, d. h. in denen verschiedene geometrische Bezirke voneinander abweichende Grenzflächen- (oder Oberflächen-) Spannungen haben können. Solche Grenzflächen sind weder im Gleichgewicht noch in einem stationären Zustand. Die Spannungsunterschiede führen zu raschen Bewegungen in der Grenzfläche. Durch Zähigkeitskräfte werden auch die angrenzenden Flüssigkeitsschichten mitgeführt; schließlich können weitreichende Bewegungen in der Flüssigkeit bewirkt werden.

Solche inhomogenen Grenzflächen sind also anschaulich gesprochen der Sitz einer starken mechanischen Aktivität. Da der Ausdruck „Oberflächen-

aktivität“ („surface activity“\*) schon für andere Begriffe bzw. Erscheinungen verwendet wird, schlagen wir vor, im Zusammenhang mit den hier behandelten Vorgängen von **aktiven Grenzschichten** zu sprechen.

### 1. Kräfte in einer inhomogenen Oberfläche

Wird auf die Oberfläche einer Flüssigkeit *A* ein Tropfen einer in ihr löslichen zweiten Flüssigkeit *B* gebracht, die eine kleinere Dichte und eine kleinere Oberflächenspannung hat (z. B. auf Wasser *A* ein Tropfen Propionsäure *B*), so tritt Ausbreitung ein, d. h. an jedem Punkt der Flüssigkeitsoberfläche, an dem die beiden Flüssigkeiten in Berührung treten, greifen zwei Kräfte an: die Oberflächenspannung  $\sigma_A$  der Flüssigkeit *A* und die Oberflächenspannung  $\sigma_B$  der Flüssigkeit *B*. Da die Flüssigkeiten *A* und *B* vollständig miteinander mischbar sind, muß ihre Grenzflächenspannung  $\sigma_{AB} = 0$  gesetzt werden. Da  $\sigma_A > \sigma_B$  wird sich der Tropfen der Flüssigkeit *B* auf Flüssigkeit *A* ausbreiten (Abb. 1a) und in Lösung gehen. Die Ausbreitungsvorgänge werden so lange andauern bis die Flüssigkeitsoberfläche homogen ist.

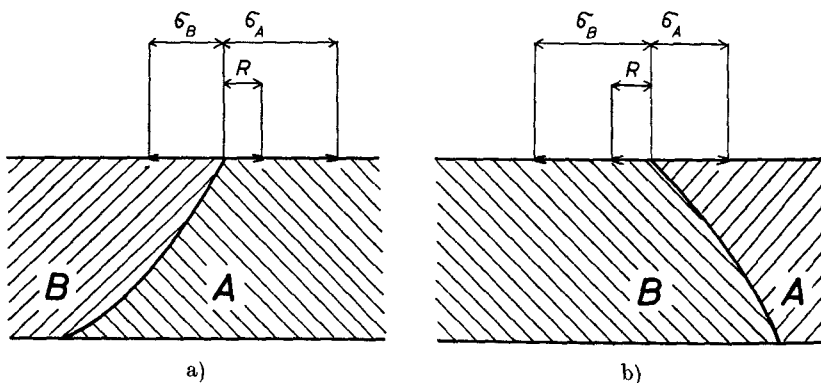


Abb. 1. Inhomogene Flüssigkeitsoberflächen. Auf Flüssigkeit *A* wurde ein Tropfen *B* gebracht, *A* und *B* mischbar. Schematische Darstellung der Kräfte an einem Vertikalschnitt durch die Oberflächenschicht. ( $R$  = Resultierende der Oberflächenspannungen).

a) *A* hat die größere Oberflächenspannung. b) *B* hat die größere Oberflächenspannung

Wird dagegen auf eine Flüssigkeit *A* ein Tropfen einer in dieser löslichen Flüssigkeit *B* gebracht, die eine kleinere Dichte und eine *größere* Oberflächenspannung hat (z. B. auf Essigsäure *A* ein Tropfen Wasser *B*), so setzt das von *H. Jebesen-Marwedel* [2a—e] entdeckte „Schlierenwirbelphänomen dynaktiver Flüssigkeitspaare“ ein. Als „dynaktiv“ wird von *Jebesen-Marwedel* ein Flüssigkeitspaar bezeichnet, dessen Partner mit der kleineren Dichte die größere Oberflächenspannung hat [2c]. In der Oberfläche gegen die Gasphase greifen an jedem Punkt, an dem die beiden Flüssigkeiten *A* und *B* in Berührung stehen, wiederum zwei Kräfte an:  $\sigma_A$  und  $\sigma_B$ . Da  $\sigma_B > \sigma_A$  wirkt in der Flüssigkeitsoberfläche ein Zug zum Mittelpunkt des Tropfens *B* hin (Abb. 1b), d. h. der

\*) Vgl. Tagungsbericht „2nd Internat. Congr. on Surface Activity“, London 8.—12. Apr. 1957.

Flüssigkeitstropfen  $B$  hat das Bestreben, sich mit der Flüssigkeit  $A$  zu umhüllen; der Tropfen  $B$  bleibt deshalb auch nicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit  $A$  liegen, sondern sinkt in diese trotz seiner geringeren Dichte vollständig ein. Da die Flüssigkeiten  $A$  und  $B$  ineinander löslich sind, werden die Anteile der Flüssigkeit  $A$ , die durch Wirkung der Oberflächenkräfte den Tropfen  $B$  umhüllt haben, in  $B$  gelöst. So ergibt das Zusammenwirken von Oberflächenkräften und Lösungsvorgängen Strömungen im Tropfen, wie *Jebsen-Marwedel* im einzelnen untersucht und beschrieben hat.

In Ergänzung zu den Untersuchungen von *Jebsen-Marwedel* haben *W. Jettmar* und *F. C. Roesler* [3] das Verhalten „dynaktiver“ Flüssigkeitspaare nicht nur in Gegenwart einer Gasphase untersucht, sondern auch in Gegenwart einer flüssigen Phase, die mit beiden Partnern des dynaktiven Flüssigkeitspaares nicht mischbar ist; auch hierbei haben sie das „Schlierenwirbelphänomen“ erhalten.

## 2. Strömungen in Tropfen, verursacht durch aktive Grenzschichten

Wir haben bei unseren Untersuchungen über Flüssigkeitsgrenzschichten folgende Erscheinungen beobachtet:

a) Es werden zwei vollständig mischbare Flüssigkeiten übereinandergeschichtet, etwa Tetrachlorkohlenstoff ( $A$ ) und Benzol ( $B$ ); sie beginnen sofort ineinander zu diffundieren. In diese Diffusionsschicht wird ein Tropfen Glykol ( $C$ ) gebracht. Dessen Dichte liegt zwischen den Dichten der beiden anderen Flüssigkeiten; es ist mit ihnen nicht vollständig mischbar, löst aber beide etwas. Es setzen sofort heftige Rotationsströmungen im Glykoltropfen ein, wie sie Abb. 2 zeigt. Da die Diffusionsschicht zu Beginn des Versuches eine geringe Ausdehnung in der Richtung der Flächennormalen hat, idealisieren wir sie und ersetzen sie durch eine Fläche. In dieser Fläche existiert aber *keine* Grenzflächenspannung, da Tetrachlorkohlenstoff und Benzol miteinander mischbar sind. Die Ersatzfläche berührt den Tropfen in einer Linie (Abb. 2b). Senkrecht zu dieser Linie greifen — in der Tropfengrenzfläche liegend — die beiden Grenzflächenspannungen  $\sigma_{AC}$  und  $\sigma_{BC}$  an; sie sind entgegengesetzt gerichtet, aber von verschiedenem Betrage:  $|\sigma_{AC}| > |\sigma_{BC}|$ . Sie stehen also nicht im Gleichgewicht und bewirken kräftige Bewegungen in der Tropfengrenzschicht in Richtung von  $\sigma_{AC}$  auf den unteren „Pol“ des Tropfens hin. Zwangsläufig entstehen hierdurch in dem Tropfen Wirbel, die auf der Abbildung (Abb. 2a) als Schlieren sichtbar sind, weil das Glykol die umgebenden Flüssigkeiten etwas löst. Die Strömungen im Tropfen dauern an, bis durch Mischvorgänge (Konvektion und Diffusion) der Tropfen in einer homogenen Mischung der Flüssigkeiten  $A$  und  $B$  schwebt, also ringsherum von einer homogenen Flüssigkeit umgeben ist und überall dieselbe Grenzflächenspannung hat. Bei dem angeführten Beispiel dauern die Strömungen je nach den Versuchsbedingungen 10 min und länger an.

b) Es gibt auch Systeme, bei denen ein Tropfen, der wie oben beschrieben in der Diffusionsschicht zweier mischbarer Flüssigkeiten liegt, die beschriebenen Rotationsströmungen nur unmittelbar zu Beginn des Versuches zeigt. Ein Beispiel dafür ist ein Wassertropfen in der Diffusionsschicht Tetrachlor-

kohlenstoff/Benzol. Zu Beginn des Versuches sind die Strömungen entsprechend wie in Abb. 2 deutlich zu sehen. Sie hören jedoch sehr schnell auf. Der Unterschied zu dem oben beschriebenen Versuch a) liegt darin, daß sich um den Wassertropfen eine Benzolhaut legt, so daß der Tropfen ringsherum dieselbe Grenzflächenspannung hat, während sich die Benzolhaut um den Glykoltropfen im oben beschriebenen Versuch a) immer wieder löst.

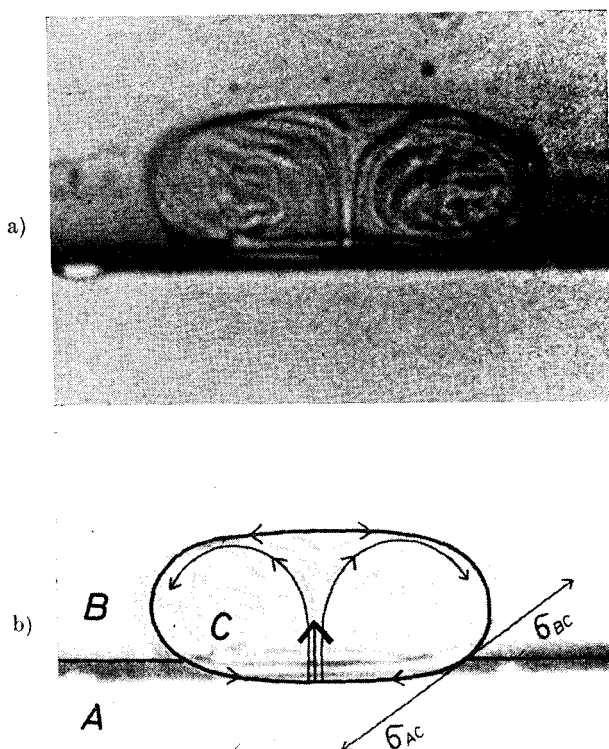


Abb. 2. Ein Glykoltropfen in einer Diffusionsschicht Tetrachlorkohlenstoff (unten)/Benzol (oben). a) Schlierenaufnahme: Symmetrische Wirbel im Tropfen. (Die flügelartigen Schatten beiderseits des Tropfens sind Trübungen durch feine Glykoltropfen). b) Schema mit eingezeichneten Strömungsrichtungen und Grenzflächenspannungskräften

Der Wassertropfen hat auf Grund seiner hohen Grenzflächenspannung gegen Benzol und Tetrachlorkohlenstoff eine fast ideale Kugelgestalt, so daß er auch zu Beginn des Versuches nur mit einem sehr kleinen Teil seiner Fläche an Tetrachlorkohlenstoff grenzt, während der Glykoltropfen etwa die Gestalt eines Rotationsellipsoides mit einem beträchtlichen Unterschied in der Länge der Achsen hat (Abb. 2).

c) Eine weitere interessante Beobachtung haben wir an einem Anilintropfen (C) gemacht, der sich in der Diffusionsschicht Glyzerin (A)/Wasser (B) befindet. Auch hier sind die oben (a) geforderten Bedingungen erfüllt: A mit B

vollständig mischbar,  $A$  mit  $C$  und  $B$  mit  $C$  kaum mischbar. Da hier  $\sigma_{AC} < \sigma_{BC}$ , geht die Strömung in umgekehrter Richtung wie in Versuch a), d. h. von der Unterseite des Tropfens zur Oberseite. Da Glycerin eine hohe Viskosität hat, wird von der strömenden Grenzschicht eine stärkere Schicht Glycerin nach oben mitgeführt, die langsam der Schwerkraft folgend wieder nach unten strömt und so eine Wirbelströmung außen am Tropfen ergibt (Abb. 3). Da die Strömung außen am Tropfen nicht ringsherum gleichmäßig ist, wandert der Anilintropfen in der Diffusionsschicht Glycerin/Wasser seitlich hin und her.

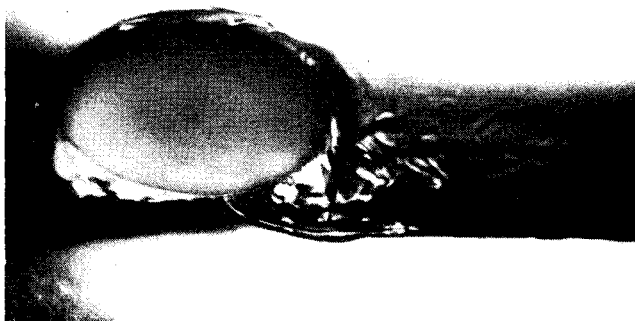


Abb. 3. Strömungen um einen Anilintropfen in einer Diffusionsschicht Glycerin (unten)/Wasser (oben). Mikroskopische Aufnahme. Vergrößerung ca. 10fach. Die Strömung ist am Tropfen nach oben gerichtet.

Den beschriebenen Versuchen ist gemeinsam, daß Tangentialbewegungen in einer Flüssigkeitsgrenzfläche erfolgen, die in verschiedenen Bezirken verschiedene Grenzflächenspannungen hat.

### 3. Ältere Untersuchungen an aktiven Grenzschichten

Als erster hat wohl *C. Christiansen* [4] schon im Jahre 1903 beobachtet, daß Unterschiede der Grenzflächenspannung innerhalb einer Grenzfläche zu Bewegungen in dieser Grenzfläche und in ihrer Umgebung führen. Er hat Quecksilbertropfen in einem Glasgefäß mit verdünnten Elektrolytlösungen bedeckt und dann schwache elektrische Ströme durch die Flüssigkeiten geleitet. Der Potentialgradient ist an entgegengesetzten Seiten des Quecksilbertropfens einmal auf die Quecksilberoberfläche hin, das andere Mal von ihr weg in die Lösung gerichtet. Da die Grenzflächenspannung des Quecksilbers eine Funktion der elektrischen Polarisation ist, erhalten hierbei verschiedene Bezirke der Grenzfläche verschiedene Grenzflächenspannungen. Die Quecksilbertropfen werden hierdurch deformiert, und man beobachtet sowohl in ihrer Oberfläche wie in der umgebenden Elektrolytlösung lebhaft Strömungen.

*H. J. Antweiler* [5] hat 1949 die Bewegung einer Grenzfläche, in der Konzentrationsunterschiede vorliegen, auf die Wirkung einer Grenzflächenspannungsdifferenz zurückgeführt.

#### 4. Eruptionen an inhomogenen Grenzflächen

Wir betrachten nun ein System, wie es bei der Extraktion vorliegt, bestehend aus drei Komponenten und zwei Phasen, bei dem sich die Phasen nicht im Gleichgewicht befinden. Als Beispiel diene das System wäßrige Essigsäure/Essigester. Aus den Tropfen der wäßrigen Lösung erfolgt der Stoffübergang in den Ester nicht nur durch Diffusion, sondern die Essigsäure wird „eruptiv“ in Wirbeln ausgestoßen. Solche Vorgänge sind mehrfach beobachtet und beschrieben, am eingehendsten von *K. Sigwart* und *H. Nassenstein* [6]. Auch an ebenen Grenzflächen können häufig Eruptionen beobachtet werden. Als Vorbedingung für das Auftreten von Eruptionen wurde von uns [7] erkannt, daß in benachbarten Bezirken der Grenzfläche verschiedene Grenzflächenspannungen herrschen.

Die Ursache für das Zustandekommen verschiedener Grenzflächenspannungen in benachbarten Bezirken der Grenzfläche kann das Nachströmen frischer Lösung während der Tropfenbildung sein [7]. An ebenen Grenzflächen kann der Dichteunterschied zwischen verschieden konzentrierten Lösungen Konvektionsströmungen innerhalb der Phasen bewirken, und diese können Konzentrationsunterschiede innerhalb der Grenzfläche hervorrufen [8].

Auch bei dem Auftreten von Eruptionen haben wir eine Flüssigkeitsgrenzfläche (eben oder gekrümmt), die in verschiedenen Bezirken unterschiedliche Grenzflächenspannungen hat, nur mit dem Unterschied zu den eingangs geschilderten Versuchen, daß hier meist viele einzelne Bezirke von der Grenzflächenspannung des Hauptteiles der Grenzfläche abweichen, die Größe jedes einzelnen dieser Bezirke jedoch geringer ist.

Versuche haben gezeigt, daß auch bei Eruptionen starke Tangentialbewegungen in der Grenzfläche auftreten. Folgendes Experiment zeigt dies deutlich: Wasser wird mit einer Lösung von Essigsäure in Essigester überschichtet. Wird auf die Phasengrenzfläche Kupferpulver gestreut, so geraten die Kupferteilchen in lebhafte Bewegung.

In dem Reihenbild (Abb. 4a—e) ist eine Eruption aus einem Tropfen wäßriger Essigsäure dargestellt während er sich in Essigester bildet. Der zeitliche Abstand der einzelnen Aufnahmen ist 1/64 sek. Bild a: Der Tropfen hängt an der Öffnung einer Kapillare und ist in Ruhe. Stoffaustausch durch Diffusion, dadurch Abnahme der Konzentration im Tropfeninnern. b: Die aus der Kapillare nachströmende Flüssigkeit erreicht den tiefsten Punkt des Tropfens. An die Grenzfläche gelangt Essigsäurelösung höherer Konzentration, d. h. geringerer Grenzflächenspannung. Der Tropfen beginnt sich zu strecken. c: Der Tropfen ist maximal gestreckt. Die Querschnittsabnahme des Tropfens bewirkt einen lokalen Unterdruck. Dadurch wird eine Strömung des Esters auf die Längsachse von Kapillare und Tropfen zu bewirkt, die am Tropfen nach oben und unten umgelenkt wird (Abb. 5, die Pfeile geben die Strömungsrichtung an). Die nach oben umgelenkte Strömung kommt aus einem Gebiet geringeren in ein Gebiet höheren Druckes und an die Außenwand der Kapillare. Deshalb löst sich dort die Strömung ab und die Diffusionsschicht in der Esterphase wird aufgerollt (in Abb. 4 als Schlieren zu beiden Seiten der Kapillare zu erkennen, in Abb. 5 schematisch dargestellt). Die nach unten umgelenkte Strömung kann wegen des Fehlens einer „Wand“ ungehindert

nach unten abfließen. d: Der Tropfen schwingt nach oben zurück. e: Der Tropfen hat die ursprüngliche Kugelform schon überschritten und sich verbreitert. f: Der Tropfen schwingt nochmals nach unten. Durch das Schwingen wird das Tropfeninnere turbulent verrührt und homogenisiert, der nachströmende Strahl erreicht zunächst nicht mehr die Grenzfläche.

Beim Stoffaustausch an Tropfen hängt es von der Bildungsgeschwindigkeit der Tropfen ab, wie eine Eruption verläuft. Bei sehr langsamer Tropfenbildung schwingt der *ganze* Tropfen, wenn der Strahl der nachströmenden Lösung die Grenzfläche erreicht hat und eine Konzentrationsänderung eines Bezirkes der Grenzfläche bewirkt hat [7] (Abb. 4). Steigert man die Nachströmgeschwindigkeit der frischen Lösung in den sich bildenden Tropfen, so wird dem Tropfen durch eine neue Störung, die einsetzt, ehe noch das durch die vorige Störung bewirkte Schwingen abgeklungen ist, wiederum eine Schwingung auf-

Abb. 4 a–f. Ein Tropfen wässriger Essigsäure bildet sich (an einer Kapillare hängend) in Essigester. Schlierenaufnahme. Abstand der Einzelbilder 1/61 sek. (Der helle Strich im Tropfen ist das Bild der Lichtquelle.) Deformation des Tropfens und Ablösung der Diffusionsschicht

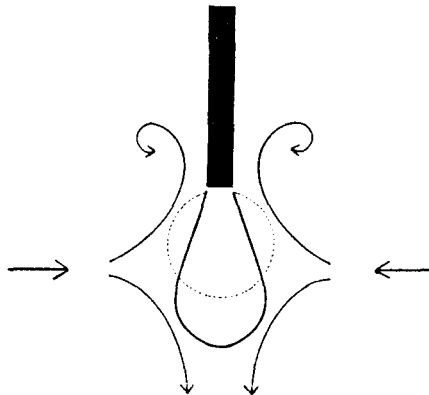


Abb. 5. Ein (zunächst etwa kugelförmiger) Tropfen, der sich an einer Kapillare hängend bildet, hat sich infolge einer am unteren „Tropfenpol“ eingetretenen Erniedrigung der Grenzflächenspannung gestreckt. Die Querschnittsabnahme des Tropfens ergibt einen lokalen Unterdruck, dieser führt zu den eingezeichneten Strömungen (Pfeile), die ein Aufrollen der Diffusionsschicht zu beiden Seiten der Kapillare bedingen





gezwungen. Der Tropfen kann nicht mehr in seiner Eigenschwingungsfrequenz schwingen, da sich mehrere (durch verschiedene Störungen hervorgerufene) Schwingungen überlagern. Die Folge davon ist, daß nicht mehr ein Schwingen des Tropfens als Ganzen auftritt, sondern das Schwingen der Tropfengrenzfläche und damit die Vergrößerung der Grenzfläche bleibt auf einzelne kleine Bezirke beschränkt. Man sieht Ausstülpungen und im Schlierenbild Eruptionen an verschiedenen Stellen der Tropfengrenzfläche. Aus diesem Grunde spielt für den Stoffaustausch an Tropfen während der wichtigen Tropfenbildungsperiode die Tropfenbildungsgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle für die Stärke der Eruptionen und damit für die Größe des Stoffaustausches.

### 5. Weitere Versuche zur Klärung des Vorganges der Eruption

a) Es wird Wasser mit Essigester überschichtet. Auf die Grenzfläche läßt man einzelne aufeinanderfolgende Tropfen wäßriger Essigsäurelösung fallen. Beim Hindurchtreten eines Tropfens durch die Grenzfläche erfolgt jedesmal

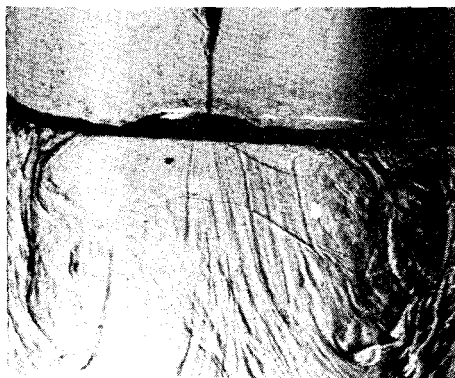


Abb. 6. Ein Strahl wäßriger Essigsäure trifft auf die Grenzfläche Wasser (untere Phase)/Essigester (obere Phase). Schlierenaufnahme

eine Herabsetzung der Grenzflächen-spannung an der Auftropfstelle. Die umgebenden Bezirke üben auf diesen Bezirk kleinerer Grenzflächen-spannung innerhalb der Grenzfläche einen Zug aus, die Flüssigkeit des Tropfens wird von der Auftropfstelle an der Grenzfläche entlang weggeführt. Die Essigsäurelösung hat eine größere Dichte als Wasser, sie sinkt deshalb in diesem abwärts, doch ist die Tangentialgeschwindigkeit um ein Vielfaches größer als die Sinkgeschwindigkeit. Da von der Auftropfstelle durch die Tangentialströmung Flüssigkeit weggeführt wird, ergibt sich aus dem Prinzip der Kontinuität, daß in der wäßrigen

Phase wiederum Wirbel und Rotationsströmungen auftreten, wie sie Abb. 6 zeigt. Sie führen entlang der Grenzfläche von der Auftropfstelle weg, biegen an der Gefäßwand nach unten und zur Mitte ab und führen unter der Auftropfstelle wieder nach oben.

Ähnliche Versuche hat *Jebesen-Marwedel* [2a] beschrieben. Er hat Essigsäuretropfen auf eine Wasseroberfläche (Wasser mit NaCl beschwert) gebracht. *Jebesen-Marwedel* führt die Strömungsbewegungen auf zwei Kräfte zurück: auf eine „tangentiale Adhäsion“ und auf „Diffusion“. Wir meinen, daß die Strömungen — wie alle in der vorliegenden Arbeit behandelten Strömungsvorgänge — durch den Unterschied in der Spannung verschiedener Bereiche einer Grenzfläche hervorgerufen werden.

b) Wird der Versuch dahingehend abgewandelt, daß nur ein einziger Tropfen wäßriger Essigsäurelösung auf die Grenzfläche Wasser/Essigester tropft, so ist folgendes zu beobachten: Nach Hindurchtreten des Tropfens durch

die Grenzfläche führt die Strömung an der Grenzfläche entlang zunächst wie oben (a) von der Auftropfstelle weg (Abb. 7a). Durch diese Strömung wird die oberflächenaktive Substanz (Essigsäure) von der Auftropfstelle, — zusätzlich zur Diffusion und Eruption, — auch mechanisch weggeführt. Diese Stelle hat nach einiger Zeit eine größere Grenzflächenspannung als die Umgebung, weil die in a) beschriebene Strömung reines Lösungsmittel (Wasser) von unten an die Grenzfläche heranbringt. Die Strömungsrichtung kehrt sich also um, die Strömung an der Grenzfläche geht nun auf die Auftropfstelle zu (Abb. 7b).

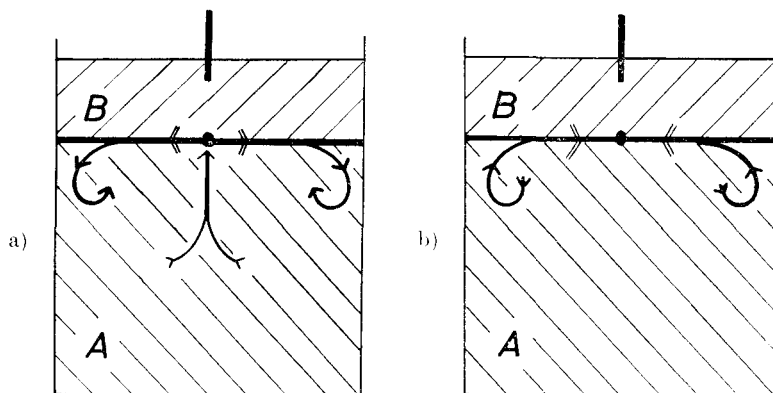


Abb. 7. Ein einzelner Tropfen wässriger Essigsäure trifft auf die Grenzfläche Wasser (A) Essigester (B). Schematischer Verlauf der Strömungen. (In der Mitte der Grenzfläche A B Auftropfstelle).

a) Strömung sofort nach Hineintrreten des Tropfens durch die Grenzfläche. b) Strömung einige Zehntelsekunden später nach Umkehr der Strömungsrichtung. (Der schwarze senkrechte Strich oben bedeutet die Kapillare)

c) Läßt man auf die Grenzfläche Wasser-Essigester eine Lösung von Essigsäure in Essigester strömen, die aus einer Kapillare als Strahl durch die Ester-Phase fließt, so erhält man im Prinzip das gleiche Ergebnis wie oben. An der Auftreffstelle des Strahles treten Eruptionen auf. Diese Feststellung entspricht dem Versuchsergebnis von *Sigwart* und *Nassenstein* [6], die Eruptionen beim Auftreffen eines Essigsäurestrahles auf die Grenzfläche Tetrachlorkohlenstoff/Wasser feststellten. Wir haben an unserem System außerdem die in Abbn. 8, 9 und 10 dargestellten Rotationsströmungen beobachtet. Von der Stelle der Eruption wird die durch die Grenzfläche getretene Essigsäure durch Tangentialströmungen an der Grenzfläche entlang weggeführt, die Strömung biegt um und führt gemäß dem Kontinuitätsprinzip wieder auf die Auftreffstelle des Strahles zu. Abb. 8 zeigt die Strömung zu Beginn des Versuches; Abb. 9 nachdem der Strahl bereits einige Sekunden auf die Grenzfläche geflossen ist; hier haben sich bereits zwei geschlossene Strömungen in der Wasser-Phase ausgebildet. Abb. 10 zeigt die Strömungsrichtung schematisch.

d) Trifft einmalig eine kleine Menge Essigsäurelösung in Ester auf die Grenzfläche, so erfolgt nach anfänglich „zentrifugaler“ Bewegung der Grenzfläche das Zurückschwingen wie es unter b) beschrieben ist, d. h. die Strömung in der Grenzfläche läuft wieder auf die Auftreffstelle der Essigsäurelösung zu (entsprechend wie in Abb. 7 dargestellt). Trifft dagegen ein *Strahl* der in

Essigester gelösten Essigsäure auf die Grenzfläche, so ist die Rotationsströmung zu beobachten (Abbn. 8, 9 und 10), die unter der Auftreffstelle des Strahles nach oben (auf die Auftreffstelle zu) führt. Hier sind an dem Ort der Eruption keine Normalbewegungen der Grenzfläche mehr zu beobachten, sondern nur noch starke Tangentialbewegungen.

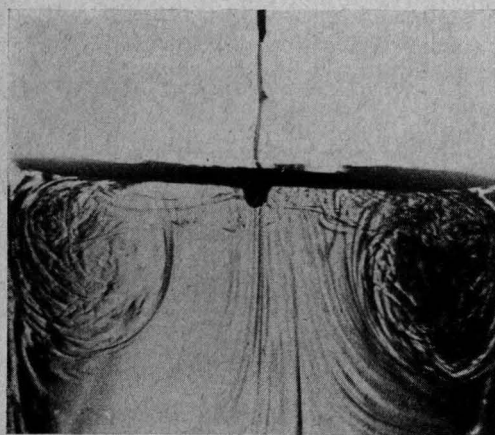


Abb. 8. Ein Strahl Essigsäurelösung in Essigester trifft auf die Grenzfläche Wasser (untere Phase)/Essigester (obere Phase). Schlierenaufnahme bei Beginn des Versuches. Vergrößerung 1,5fach

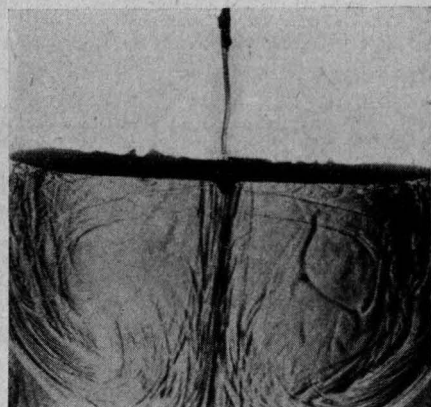


Abb. 9. Ein Strahl Essigsäurelösung in Essigester trifft auf die Grenzfläche Wasser (untere Phase)/Essigester (obere Phase). Schlierenaufnahme einige Sekunden später als Abb. 8. Es haben sich geschlossene Strömungen ausgebildet. Vergrößerung 1,5fach

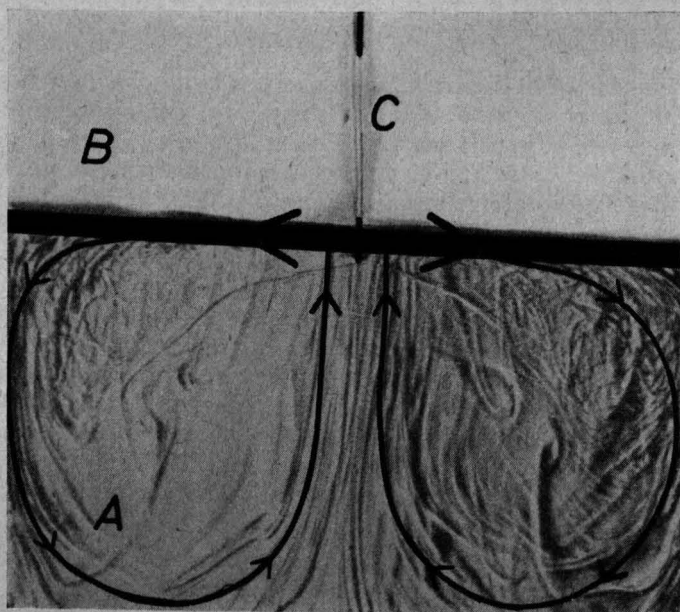


Abb. 10. Ein Strahl (C) Essigsäurelösung in Essigester trifft auf die Grenzfläche Wasser (A)/Essigester (B). Strömungsrichtungen schematisch eingezeichnet. (vgl. Abb. 9). Vergrößerung 2fach

## 6. Folgerungen aus Abschnitt 4 und 5

Der Stoffaustausch und oft auch die im Schlierenbild sichtbaren Eruptionen erfolgen normal zur Richtung Grenzfläche. Wie die Diskussion der Versuchsergebnisse gezeigt hat, ist jedoch **der primäre Bewegungsvorgang bei einer Eruption eine Bewegung der Grenzfläche selbst**, und zwar vorwiegend in **tangentialer Richtung**.

Diese Überlegungen lassen einen Zusammenhang herstellen zwischen den Erscheinungen der Ausbreitung und „Dynaktivität“ einerseits und der Eruptionen andererseits. Beides sind Bewegungsvorgänge *in einer Grenzfläche*, in der an verschiedenen Stellen *verschiedene Spannungen* herrschen.

Folgende Bedingungen sind für das Auftreten von Eruptionen gegeben:

1. Die Grenzflächenspannung der Phasengrenzfläche muß eine Funktion der Konzentrationen des auszutauschenden Stoffes zu beiden Seiten der Phasengrenze sein.

2. Die Einstellung des stationären Zustandes an der Grenzfläche muß gestört sein, sei es durch Nachströmen der Flüssigkeit, sei es durch Strömungen infolge von Dichteunterschieden oder durch mechanische Störungen.

Sind diese Bedingungen erfüllt, entstehen heftige Tangentialbewegungen in der Grenzschicht, die von Normalbewegungen begleitet sein können. Die Strömungsablösung der Diffusionsschicht, wie sie im Abschnitt 4 beschrieben ist, bzw. die Turbulenz in der Grenzschicht (s. Abschnitt 7) bedingen eine lokale Erhöhung des Stoffüberganges.

## 7. Abreißen von Tröpfchen durch Strömungsvorgänge bei Eruptionen

An mehreren Systemen haben wir die Beobachtung gemacht, daß an den Stellen einer Phasengrenzfläche, an denen Eruptionen auftreten, nicht nur der auszutauschende Stoff besonders schnell durch die Grenzschicht transportiert wird, sondern daß sogar Tröpfchen einer Phase in die andere Phase mitgerissen werden, obgleich sie darin unlöslich sind. Folgender Versuch veranschaulicht das: Tetrachlorkohlenstoff, in dem Essigsäure oder Methanol gelöst ist, wird mit Glyzerin überschichtet. Methanol (bzw. Essigsäure) geht aus der Tetrachlorkohlenstoff-Phase in die Glyzerin-Phase über, an der Phasengrenzfläche treten Eruptionen auf. Dabei werden an der Grenzfläche kleine Tetrachlorkohlenstoff-Tröpfchen ab- und entgegen der Schwerkraft in die Glyzerin-Phase mitgerissen, in der sie nicht löslich sind. Dieser Vorgang läßt sich mit einem etwa 10mal vergrößernden Mikroskop beobachten, besonders gut nach Anfärben des Tetrachlorkohlenstoffs mit Sudanrot. Die kleinen Tröpfchen vereinigen sich teils zu größeren und sinken in die untere Phase zurück, teils werden sie durch die in der Phase infolge von Dichteunterschieden auftretenden Konvektionsströmungen zur Oberfläche mitgeführt und bleiben dann auf der Glyzerinoberfläche liegen, getragen von der Oberflächenspannung des Glyzerins.

Das Mitreißen der Tetrachlorkohlenstofftröpfchen ist folgendermaßen zu erklären: An jeder Stelle der Grenzfläche, an der die Grenzflächenspannung verändert wird, entstehen plötzlich Kräfte in tangentialer Richtung. Daraus

ergeben sich große Beschleunigungen, die im ersten Augenblick rein tangential gerichtet sind. Die angrenzende Flüssigkeit wird infolge ihrer Zähigkeit mitgerissen. Es entstehen in einer gewissen Schicht (Grenzschicht) beiderseits der ursprünglichen Grenzfläche Strömungen, die nach Richtung und Geschwindigkeit stark schwanken. Dies entspricht der Struktur einer stark turbulenten Strömung. In den verschiedensten Richtungen treten zeitlich rasch veränderliche Schubspannungen auf. Die in kleinen Bezirken lokal auftretenden Unterdrucke sind offenbar so groß, daß Teile der schwereren Flüssigkeit als Tröpfchen aus der geschlossenen Phase abgerissen werden.

### 8. Grenzflächenspannung und Stoffübergang

Aus den mitgeteilten Beobachtungen darf nicht geschlossen werden, daß an einer Stelle kleiner Grenzflächenspannung ein großer Stoffübergang ist. Es kommt in erster Linie nicht auf die absolute Größe der Grenzflächenspannung an, sondern auf die Unterschiede der Grenzflächenspannung innerhalb einer Grenzfläche, da diese eine notwendige Bedingung für das Auftreten von Eruptionen sind. Unsere Versuche haben weiter ergeben, daß der Stoffübergang bei Zusatz einer — nur in einer Phase löslichen — oberflächenaktiven Substanz verringert wird, wenn der Betrag der Grenzflächenspannung vorwiegend durch diese bestimmt wird und nicht durch den auszutauschenden Stoff. Infolgedessen werden die Eruptionen an Zahl und Intensität schwächer oder sie hören ganz auf. Die wesentliche Bedingung für eine Eruption ist, daß in einer Grenzfläche verschiedene Spannungen auftreten können.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemie*, der *Max-Buchner-Forschungstiftung* und dem *Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft*.

*Anm. bei d. Korrektur:* Die oben dargelegten Gedanken lassen sich auch auf das Gebiet der Kataphorese anwenden. Manche bisher schwierig zu deutenden Beobachtungen scheinen nunmehr zwanglos erklärbar zu werden.

### Literatur

- [1] Prandtl, L., Ann. Phys. (VI) **1** (1947), 59—64.
- [2a] Jebesen-Marwedel, H., Angew. Chem. B **19** (1947), 239—46.
- [2b] Jebesen-Marwedel, H., Kolloid-Z. **111** (1948), 46—53.
- [2c] Jebesen-Marwedel, H., Kolloid-Z. **137** (1954), 118—20.
- [2d] Jebesen-Marwedel, H., Glastechn. Ber. **29** (1956), 233—38.
- [2e] Jebesen-Marwedel, H., Umschau 1957, 165—68.
- [3] Jettmar, W. u. F. C. Roesler, Kolloid-Z. **123** (1951), 2—11.
- [4] Christiansen, C., Ann. Phys. (IV) **12** (1903), 1072—79.
- [5] Antweiler, H. J., Angew. Chem. **61** (1949), 300—01.
- [6] Sigwart, K. u. H. Nassenstein, VDI-Z. **98** (1956), 453—61.
- [7] Kroepelin, H. u. H. J. Neumann, Naturwiss. **43** (1956), 347—48.
- [8] Kroepelin, H. u. H. J. Neumann, Naturwiss. **44** (1957), 304.